

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 874 019 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 9/06**, C08J 9/14
// C08L33:24

(21) Anmeldenummer: 98106819.0

(22) Anmeldetag: 15.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.04.1997 DE 19717483

(71) Anmelder: **Röhm GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Geyer, Werner
64367 Mühlital (DE)
• Seibert, Hermann
67663 Kaiserslautern (DE)
• Servaty, Sabine, Dr.
64331 Weiterstadt (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen

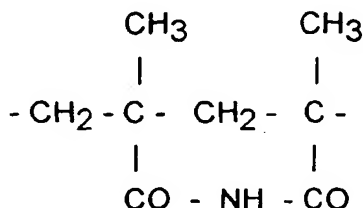
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymethacrylimid-Schaumstoffs mit deutlich verbesserten thermomechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polymerisationsansatz für den Polymethacrylimid-Schaumstoff 0,05 - 5 Gew.-% einer radikalisch polymerisierbaren, vinylich ungesättigten Verbindung mit mindestens 2 Doppelbindungen und 1 - 5 Gew.-% Magnesiumoxid zugesetzt werden. Die Erfindung betrifft weiterhin Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit einer Wärmeformbeständigkeit von >250 °C, sowie die Verwendung der Polymethacrylimid-Schaumstoffe zur Herstellung von Sandwich-Bauteilen.

EP 0 874 019 A2

Dabei war es völlig unerwartet, daß die Kombination aus einem im Vergleich zum Stand der Technik deutlich erhöhtem Gehalt an Metallsalz der Methacrylsäure (Bei gleichem Gewichtsverhältnis von Magnesiumoxid und Magnesiummethacrylat sind die entsprechenden Molverhältnisse ca. 5 : 1) und einem zusätzlichen kovalenten Vernetzer auf Basis einer mehrfunktionellen vinyllisch ungesättigten Verbindung überhaupt zu einem aufschäumbaren Polymerisat führt.

Ausführung der Erfindung

Polymethacrylimid-Schaumstoffe zeichnen sich durch wiederkehrende Einheiten der Struktur



aus, die mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 - 90 Gew.-% der Einheiten des Polymerisats ausmachen. Die Einheiten bilden sich beim Erhitzen auf 150 bis 250 °C aus benachbarten Einheiten der Methacryl- oder Acrylsäure und des Methacrylnitrils durch eine cyclisierende Isomerisierungsreaktion (vgl. DE-C 18 17 156, DE-C 27 26 259, EP-B 146 892). Üblicherweise wird zunächst ein Vorprodukt durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Radikalinitiators bei niedrigen Temperaturen, z. B. 30 bis 60 °C mit Nacherhitzung auf 60 bis 120 °C erzeugt, das dann in einem zweiten Schritt durch Erhitzen auf ca. 200 bis 260 °C durch ein enthaltenes Treibmittel aufgeschäumt wird (siehe EP-B 356 714).

Die zur Herstellung der Schaumstoffe verwendeten Monomeregemische

(a) enthalten Methacrylsäure und Methacrylnitril in einem Gewichtsverhältnis zwischen 40 : 60 und 60 : 40, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 47 : 53 und 53 : 47, und besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis zwischen 49 : 51 und 51 : 49 als Hauptbestandteile. Da die Umwandlung der polymerisierten Monomeren in Methacrylimidgruppen während des Erhitzens des Reaktionsansatzes und des Aufschäumens nicht immer vollständig abläuft, enthalten die Polymerisate häufig auch geringe Anteile der ursprünglich eingesetzten Monomereinheiten oder auch aus dem Nitril entstandene und nicht durch Cyclisierung in Imide umgewandelte Carbonsäureamidgruppen.

Weitere nicht imidartige Einheiten können von zusätzlich mitverwendeten weiteren monofunktionellen, vinyllisch ungesättigten Monomeren stammen, deren polymerisierte Einheiten schwerer oder gar nicht in cyclische Imidgruppen überführbar sind. Als Comonomere können z. B. Acrylsäure, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit niedrigen Alkoholen mit 1 - 4 C-Atomen, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid verwendet werden. Der Anteil der Comonomeren kann 0 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 - 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Methacrylsäure und Methacrylnitril, betragen.

Zum Aufschäumen des Vorprodukts während der Umwandlung in ein imidgruppenhaltiges Polymer dienen in bekannter Weise Treibmittelgemische (b), die bei 150 bis 250 °C durch Zersetzung oder Verdampfung eine Gasphase bilden. Treibmittel mit Amidstruktur, wie Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid, setzen beim Zerfall Ammoniak oder Amine frei, die zur zusätzlichen Bildung von Imidgruppen beitragen können. Die erfindungsgemäß mitverwendeten stickstofffreien Treibmittel können bestehen aus: Ameisensäure, Wasser, oder einwertige aliphatische Alkohole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molekül wie Propanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol oder Hexanol. Treibmittel werden im Reaktionsansatz üblicherweise in Mengen von ca. 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,7 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren (a) verwendet.

Die Komponente (c.1) des Vernetzersystems (c) besteht aus einer radikalisch polymerisierbaren, vinyllisch ungesättigten Verbindung mit mindestens 2 Doppelbindungen im Molekül.

Verallgemeinernd gesprochen können als kovalente Vernetzer (c.1) vinyllisch ungesättigte Verbindungen mit mindestens zwei Allylgruppen oder mit mindestens zwei Methacryl- oder Acrylgruppen eingesetzt werden, in gleicher Weise sind auch Verbindungen vorteilhaft, die eine Kombination von Allyl- und (Meth)acrylgruppen enthalten und mindestens bifunktionell im Hinblick auf die Vernetzung sind.

Als derartige Monomere können z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylamid, Allylmethacrylamid, Methylen-

bis-acrylamid oder -methacrylamid, Diethylenbis(allylcarbonat), Ethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Diethylen-
glykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat oder -
dimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, 1,3-Butandiol-diacrylat oder -dimethacrylat, 1,4-Butandiol-
diacrylat oder -dimethacrylat, Neopentylidoldiacrylat oder -dimethacrylat, Hexandiol-1,6-diacrylat oder -dimethacrylat,
5 Trimethylolpropandiacrylat oder -dimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythrittriacrylat
oder -trimethacrylat, Pentaerythrittetraacrylat oder -tetramethacrylat, die Pentaerythritderivate jeweils ggf. auch als
technisches Gemisch aus tri- und tetrafunktionellen Verbindungen, sowie Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat ver-
wendet werden.

Besonders bevorzugt sind Allylmethacrylat und Triallylcyanurat.

Die jeweiligen Mengenanteile können z. B. 0,005 bis 5, bevorzugt 0,01 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 0,05
bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Methacrylsäure und Methacrylnitril, betragen.

Die zweite Komponente (c.2) des Vernetzersystems (c) besteht erfindungsgemäß aus Magnesiumoxid, welches in
der Monomermischung gelöst wurde. Die zum Auflösen verwendete Monomermischung kann entweder alleine aus den
unter (a) genannten Komponenten bestehen oder bereits die weiterhin zur Herstellung der Polymerisatplatte verwen-
deten Komponenten enthalten. Hierdurch entsteht unter Ausbildung einer homogenen Lösung Magnesiummethacrylat,
15 bei eventueller Mitverwendung von Acrylsäure ein entsprechender Anteil Magnesiumacrylat. Es können aber auch als
ionisch vernetzende Monomere mehrwertige Metallsalze der Methacrylsäure wie Magnesium-Methacrylat vorteilhaft
verwendet werden, oder aber auch weitere Metallsalzzusätze gemäß DE-C 27 26 260, d.h. Methacrylate der Alkali-
oder Erdalkalimetalle oder des Zinks oder Zirkons oder des Bleis oder andere Verbindungen der genannten Metalle,
20 sofern sie in dem Monomerenansatz löslich sind. Übliche Mengen liegen im Bereich von 0,01 bis 15, bevorzugt von
0,02 bis 12 und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 10 Gew.-% der Metallsalz-(Meth)acrylate, beziehungsweise im
Fall der Verwendung von Magnesiumoxid können die üblichen Mengen 0,01 bis 15, 1 bis 10, 1,1 bis 5, 1,2 bis 4 oder
1,5 bis 3 Gew.-% sein, jeweils bezogen auf die Summe von Methacrylsäure und Methacrylnitril. Besonders bevorzugt
ist der Bereich von 1 - 5 Gew.-% Magnesiumoxid.

In Bezug auf das Verhältnis zwischen dem ionisch vernetzenden Methacrylatsalz (c.2) und dem kovalent vernet-
zenden multifunktionellen Monomer (c.1) hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn bei einer Erhöhung des Anteils des
Magnesiumsalzes der Anteil des kovalenten Vernetzers gleichzeitig erniedrigt wird. Dies kann soweit führen, daß bei
sehr hohen Gewichtsanteilen des Magnesiumsalzes der Vernetzeranteil nahe Null sein kann. In gleicher Weise hat es
sich gezeigt, daß es bei höheren Magnesiumsalz-Anteilen generell vorteilhafter sein kann, allylische Vernetzer an
30 Stelle der methacrylischen Vernetzer einzusetzen. Diese Abhängigkeiten haben sich in den meisten Fällen als vorteil-
haft erwiesen, sind jedoch nicht zwingend.

Als Polymerisationsinitiatoren werden die an sich für die Polymerisation von Methacrylaten üblichen verwandt, bei-
spielsweise Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril, sowie Peroxide, wie Dibenzoylperoxid oder Dilauroylperoxid,
oder auch andere Peroxidverbindungen, wie beispielsweise t-Butylperoctanoat oder Perketale, wie auch gegebenen-
falls Redoxinitiatoren (vgl. hierzu beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen,
35 Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley
& Sons, New York, 1978). Bevorzugt werden die Polymerisationsinitiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-% bezo-
gen auf die Ausgangsstoffe eingesetzt. Günstig kann es auch sein, Polymerisationsinitiatoren mit unterschiedlichen
Zerfalleigenschaften bezüglich Zeit und Temperatur zu kombinieren. Gut geeignet ist z. B. die gleichzeitige Verwen-
dung von tert-Butylperpivalat, tert-Butylperbenzoat und tert-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die bei der Herstellung der Polymerisatplatte durch radikalische Polymerisation gegebenenfalls mitverwendeten
üblichen Zusatzstoffe können beispielsweise Polymerisationsregler, elektrisch leitfähige Partikel oder Flammenschutzmit-
tel sein.

Als Polymerisationsregler können vorteilhafterweise Thioglycolsäure, 2-Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat,
45 Butylthioglycolat, Butylmercaptan, Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan oder Pentaerythrit-tetrathioglycolat in
den bei der Polymerisation von Methacrylaten üblichen Mengen eingesetzt werden.

Der Zusatz von elektrisch leitfähigen Partikeln kann gemäß EP-B 356 714 erfolgen, um unerwünschten elektrosta-
tischen Aufladungen vorzubeugen. Hier können Partikel aus Metallen, wie z.B. Aluminium, Nickel, Eisenlegierungen,
Titan oder Zinn, oder auch Leitruf verwendet werden. Die eingesetzten Mengen können in Bereich von 0,1 bis 10
50 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Monomeren liegen, üblicherweise werden ca. 1 bis 5 Gew.-% verwendet.

Als übliche Flammenschutzzusätze werden bekannte Halogen- oder Phosphorverbindungen verwendet. Bevorzugt
sind organische Phosphorverbindungen gemäß der EP-B 146 892, vorzugsweise Dimethylmethanphosphonat
(DMMP). Übliche Verwendungsmengen liegen im Bereich von ca. 5 - 15 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Mono-
meren. Beim Einsatz zunehmender Mengen von z. B. DMMP verschlechtern sich in der Regel die sonstigen thermi-
schen und mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe.

Das Schäumen der im ersten Schritt des Verfahrens durch radikalische Polymerisation hergestellten Polymerisat-
platten erfolgt durch Erhitzen auf 200 - 260 °C, bevorzugt auf 225 - 260 °C. Dieser Vorgang erfolgt vorteilhafterweise in
einem Wärmeschrank, d. h. durch Übertragung der zum Schäumen benötigten Wärmemenge durch Luft. Die zum

Schäumen erforderliche Energie kann gegebenenfalls aber auch durch andere Medien übertragen werden, z. B. durch Erhitzen in Kontakt mit Öl oder niedrigschmelzenden Metallen. Gleichfalls kann der Energieeintrag durch Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Felder, z. B. Einwirkung von Mikrowellen, erfolgen. Die zum kompletten Schäumen erforderliche Zeit hängt natürlich stark vom Energieeintrag bzw. der Wärmekapazität des verwendeten Mediums ab und kann so von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Die nach der Schäumung durchgeführte Wärmebehandlung wird vorteilhafterweise in den angegebenen Zeiten in einem Umluftwärmeschrank durchgeführt.

BEISPIELE

Beispiele 1 - 4

Die jeweils in der Tabelle genannten Gewichtsteile (T) Methacrylsäure, Methacrylnitril, Formamid, Propanol-2, Magnesiumoxid (MgO) und Allylmethacrylat bzw. Triallylcyanurat sowie 0,1 T tert-Butylperpivalat, 0,1 T tert-Butylperbenzoat und 0,034 T tert-Butylper-2-ethylhexanoat wurden gemischt.

Die Mischung wurde im Wasserbad für 72 h bei 38° C zwischen zwei Glasscheiben mit umlaufender Dichtschnur zu Platten der Größe 500 x 500 x 23 mm polymerisiert. Die Platten wurden anschließend im Umluft-Wärmeschrank für 3 h bei 115° C getempert. Die erhaltenen Polymerisatplatten wurden nach Entfernung der Glasplatten in einem Umluftwärmeschrank durch 2-stündiges Erhitzen auf ca. 230° C aufgeschäumt und in gleicher Weise anschließend 3 Stunden bei 115 °C und 48 Stunden bei 190 °C getempert.

Von den Schaumstoffplatten wurden die Dichte in kg/m³, die Druckfestigkeit gemäß DIN 53 421, die Wärmeformbeständigkeit gemäß DIN 53 424 (Punkt 3) und das Kriechverhalten gemäß DIN 53 425/ASTM D 621, berechnet als % Stauchung, bestimmt.

Die ermittelten Werte können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

Beispiel Nr.	1	2	3	4
Methacrylsäure/Methacrylamid (Gewichtsteile)*	50/50	50/50	50/50	50/50
Formamid (Gewichtsteile)	1,5	2,0	2,0	2,6
Propanol-2 (Gewichtsteile)	3,8	2,0	2,0	2,6
Magnesiumoxid (Gewichtsteile)	1,0	1,5	1,5	2,0
Allylmethacrylat (Gewichtsteile)	0,3	0	0	0
Triallylcyanurat (Gewichtsteile)	0	0	1,0	0
Dichte [kg/m ³]	69	68	73	67
Wärmeformbeständigkeit [°C]	245	256	262	267
Kriechverhalten [4h 200°C, 0,35 MPa]	1,6	0	0,7	0,6

*Die Menge des Methacrylsäure/Methacrylamid-Gemisches wurde so gewählt, daß die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt

Beispiel 5

Polymethacrylimid-Schaumstoffe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung des Beispiels 3 wurden mit und ohne zweistufige Temperung nach der Schäumung der Polymerisatplatte hergestellt und vermessen. Es wurden folgende Festigkeitswerte erzielt:

Schaumdichte [kg/m ³]	Prüfung bei 4 h 190 °C und	Stauchung in %	
		ungetempert	getempert
51	0,2 MPa	>12 nach 30 min	0,33

(fortgesetzt)

Schaumdichte [kg/m ³]	Prüfung bei 4 h 190 °C und	Stauchung in %	
		ungetempert	getempert
71	0,6 MPa	>12 nach 21 min	1,4
110	0,7 MPa	>12 nach 42 min	1,5

Bei ungetemperten Proben wurde der Versuch nach Überschreiten von 12% Stauchung bei der angegebenen Zeit abgebrochen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen durch Herstellung eines Mischpolymerisats durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren Initiatoren, sowie ggf. weiteren üblichen Zusatzstoffen, aus

(a) 40 - 60 Gew.-% Methacrylnitril,

60 - 40 Gew.-% Methacrylsäure und gegebenenfalls bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Methacrylsäure und Methacrylnitril, weiteren monofunktionellen, vinylich ungesättigten Monomeren

(b) 0,5 - 8 Gew.-% eines Treibmittelgemischs aus Formamid oder Monomethylformamid und einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 - 8 Kohlenstoffatomen im Molekül

(c) einem Vernetzersystem, welches besteht aus

(c.1) 0,005 - 5 Gew.-% einer radikalisch polymerisierbaren, vinylich ungesättigten Verbindung mit mindestens 2 Doppelbindungen im Molekül und

(c.2) 1 - 5 Gew.-% Magnesiumoxid gelöst in der Monomermischung.

und anschließendes Schäumen dieser Polymerisatplatte bei Temperaturen von 200 bis 260 °C und anschließende Wärmebehandlung in zwei Schritten, wobei der erste Schritt aus 2-6 Stunden bei 100-130 °C und der zweite Schritt aus 32 - 64 Stunden bei 180 - 220 °C besteht.

2. Polymethacrylimid-Schaumstoff erhältlich nach einem Verfahren des Anspruchs 1

3. Polymethacrylimid-Schaumstoff mit einer Wärmeformbeständigkeit von größer als 250 °C, erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

4. Verwendung des Polymethacrylimid-Schaumstoffes nach Anspruch 2 oder 3 zur Herstellung von Sandwich-Bauteilen mit Deckschichten aus Kohlefaser/Bismaleinimid.

5. Polymethacrylimid-Schaumstoff, herstellbar nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine maximale Stauchung von 3 % nach Temperaturbelastung von 200 °C für 4 Stunden und gleichzeitiger Druckbelastung von 0,2 - 0,7 MPa aufzeigt.

6. Polymethacrylimid-Schaumstoff, herstellbar nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine maximale Stauchung von 2 % nach Temperaturbelastung von 200 °C für 4 Stunden und gleichzeitiger Druckbelastung von 0,2 - 0,7 MPa aufzeigt.

7. Prepreg mit einem Kern aus einem Polymethacrylimid-Schaumstoff, herstellbar nach Anspruch 1.



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 874 019 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
19.04.2000 Patentblatt 2000/16

(51) Int. Cl.⁷: **C08J 9/06**, C08J 9/14,
C08J 9/12
// C08L33:24

(43) Veröffentlichungstag A2:
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(21) Anmeldenummer: 98106819.0

(22) Anmeldetag: 15.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.04.1997 DE 19717483

(71) Anmelder: Röhm GmbH
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Geyer, Werner
64367 Mühlthal (DE)
• Seibert, Hermann
67663 Kaiserslautern (DE)
• Servaty, Sabine, Dr.
64331 Weiterstadt (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymethacrylimid-Schaumstoffs mit deutlich verbesserten thermomechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polymerisationsansatz für den Polymethacrylimid-Schaumstoff 0,05 - 5 Gew.-% einer radikalisch polymerisierbaren, vinylich ungesättigten Verbindung mit mindestens 2 Doppelbindungen und 1 - 5 Gew.-% Magnesiumoxid zugesetzt werden. Die Erfindung betrifft weiterhin Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit einer Wärmeformbeständigkeit von >250 °C, sowie die Verwendung der Polymethacrylimid-Schaumstoffe zur Herstellung von Sandwich-Bauteilen.

EP 0 874 019 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 6819

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	US 4 665 104 A (BITSCH WILLY) 12. Mai 1987 (1987-05-12) * Beispiel 1 * * Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 44 *	1-7	C08J9/06 C08J9/14 C08J9/12 //C08L33:24
D,A	US 4 996 109 A (KRIEG MANFRED ET AL) 26. Februar 1991 (1991-02-26) * Beispiel 1 * * Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 5 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Februar 2000	Prüfer Schlicke, B
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : richtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 6819

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4665104 A	12-05-1987	DE 3519005 A	27-11-1986
		FR 2582311 A	28-11-1986
		GB 2175589 A,B	03-12-1986
		JP 1874693 C	26-09-1994
		JP 5086974 B	15-12-1993
		JP 61272247 A	02-12-1986
US 4996109 A	26-02-1991	DE 3826469 A	08-02-1990
		AT 73471 T	15-03-1992
		CA 1336737 A	15-08-1995
		EP 0356714 A	07-03-1990
		JP 2088651 A	28-03-1990
		JP 2760852 B	04-06-1998
		MX 170254 B	12-08-1993

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82